

機関番号：73905

研究種目：基盤研究(C)一般

研究期間：2008～2010

課題番号：20560620

研究課題名（和文）冶金学におけるヒュームロザリー電子濃度則の普遍性とその限界に関するミクロな検証

研究課題名（英文）Universality and its limits of Hume-Rothery electron concentration rules in metallurgy

研究代表者

水谷宇一郎 (MIZUTANI UICHIRO)

財団法人 名古屋産業科学研究所 上席研究員

研究者番号：00072679

研究成果の概要（和文）：ガンマ相合金は単位胞に 52 個の原子を含む複雑構造系で 1 原子あたりの電子濃度 e/a が $21/13$ で安定化していることが 1920 年代後半に指摘された。以来、これは Hume-Rothery 電子濃度則として知られてきた。この経験則を第一原理電子構造計算で定量的に解明する手法として研究代表者は FLAPW-Fourier 法を開発した。本研究課題ではこの手法を用いて一連のガンマ相合金の安定化機構が逆格子ベクトルの 2 乗和が 18 の格子面群に相当する Brillouin zone とフェルミ面の相互作用が作り出す擬ギャップ構造に起因することを証明した。

研究成果の概要（英文）：

The gamma-brass containing 52 atoms per unit cell has been known as being typical of structurally complex alloy phases and stabilized at electrons per atom ratio $e/a=21/13$. This has been referred to as the Hume-Rothery electron concentration rule since the late 1920s. The principal investigator has developed the FLAPW-Fourier method to resolve quantitatively this empirical rule in the framework of the first-principles band calculations. The present research could prove that a series of gamma-brasses are stabilized by forming a pseudogap across the Fermi level as a result of the interaction of the Fermi surface with the Brillouin zone associated with the square of the reciprocal lattice vectors equal to 18.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 20 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
平成 21 年度	800,000	240,000	1,040,000
平成 22 年度	500,000	150,000	650,000
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：原子・電子構造

1. 研究開始当初の背景

Hume-Rothery 則は 1920 年代に提唱された冶金学における歴史ある経験則であるが、そ

の物理は解明されなかった。本研究代表者は FLAPW-Fourier 法を開発し、Hume-Rothery 則の解明に着手してきた。

2. 研究の目的

本研究では、定比化合物組成からあえてはずれた組成のガンマ相合金に注目し、Hume-Rothery 則の普遍性とその限界に関するミクロな研究を行なうことを目的とした。

3. 研究の方法

有限な固溶範囲を持つ Cu-Zn, Cu-Al, Ni-Zn, Cu-Ga, Co-Zn ガンマ相合金を作成し、その密度と格子定数の精密測定から単位胞内の原子数の組成依存性を調査した。そして、本研究代表者が中心となって開発した FLAPW-Fourier 法で計算した電子構造でその結果を解析した。

4. 研究成果

- ① 1 価金属元素の Ag と Li の組合せでガンマ相合金が生成することが知られている。Hume-Rothery は Li が 2 価金属として振る舞い $e/a=21/13$ 則が満たされているのではないかと示唆した。本研究は第一原理の電子構造計算である FLAPW-Fourier 法でこの提案が間違っていることを示した。フェルミ準位には擬ギャップが存在しない。その安定化機構は Ag-4d-states-mediated splitting 効果で説明した。
- ② Al-Cu-TM-Si (TM=Fe, Ru)1/1-1/1/1/1 近似結晶と種々の B2 化合物について FLAPW-Fourier 法を活用してフェルミ直径の 2 乗値を計算し、Hume-Rothery matching 則が満たされているかどうかを検討した。
- ③ イギリスにおいて固体物理学がガンマ相合金に対する Hume-Rothery 則の物理的解釈をめぐる研究でスタートした歴史を解説した。
- ④ 有限な固溶範囲を持つ Cu-Zn, Cu-Al, Ni-Zn, Cu-Ga, Co-Zn ガンマ相合金を作成し、その密度と格子定数の精密測定から単位胞内の原子数の組成依存性を明らかにした。そして安定化範囲が有限になる機構を考察した。組成に応じてフェルミ準位は移動するが、ガンマ相合金が存在する全固溶範囲にわたってフェルミ準位は擬ギャップ内に収まることで安定化範囲が決まっていることを指摘した。
- ⑤ Mg₁₇Al₁₂ 化合物は単位胞に 58 個の原子を含む複雑系である。この系について FLAPW-Fourier 解析を実施し、この系では $G_2=24$ と 26 が関与する FsBz 相互作用により Fermi 準位に擬ギャップを作り安定化していることを示した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① U. Mizutani, R. Asahi, H. Sato,

T. Noritake and T. Takeuchi, "Failure of the Hume-Rothery stabilization mechanism in the Ag₅Li₈ gamma-brass studied by first-principles FLAPW electronic structure calculations", J. Phys.: Condens. Matter, 査読有, vol. 20, 2008, pp. 275228-1~11

- ② U. Mizutani, R. Asahi, T. Takeuchi, H. Sato, O. Y. Kontsevoi and A. J. Freeman, "e/a determination for the transition metal element TM in Al-Cu-TM-Si (TM=Fe and Ru) approximants and B2-compounds by means of the FLAPW-Fourier method", Z. Kristallogr. 査読有, vol. 224, 2009, pp. 17-20.
- ③ 水谷宇一郎, "固体物理学の誕生と Hume-Rothery 則", あたりあ, 査読有, vol. 48, 2009, pp. 119-125.
- ④ U. Mizutani, T. Noritake, T. Ohsuna and T. Takeuchi, "Hume-Rothery electron concentration rule across a whole solid solution range in a series of gamma-brasses in Cu-Zn, Cu-Cd, Cu-Al, Cu-Ga, Ni-Zn and Co-Zn alloy systems", Philosophical Magazine, 査読有, vol. 90, 2010, pp. 1985-2008.
- ⑤ U. Mizutani, Y. Kondo, Y. Nishino, M. Inukai, M. Feuerbacher and H. Sato, "Fermi surface-Brillouin-zone-induced pseudogap in γ -Mg₁₇Al₁₂ and a possible stabilization mechanism of β -Al₃Mg₂", J. Phys.: Condens. Mater, 査読有, vol. 22, 2010, 485501.

[学会発表] (計 5 件)

- ① 水谷宇一郎, 則竹達夫, 竹内恒博, "Hume-Rothery 電子濃度則の普遍性とその限界に関するミクロな検証---固溶範囲を持つガンマ相における Hume-Rothery 電子濃度則の破綻---", 日本物理学会第 64 回年次大会, 2009 年 3 月 27 日, 立教大学池袋キャンパス.
- ② U. Mizutani, "The Hume-Rothery electron concentration rule for the complex metallic alloys", 1st International Conference on Complex Metallic Alloys and their Complexity", 査読有, Nancy, France, (October, 4-7, 2009).
- ③ U. Mizutani, M. Inukai and H. Sato, "Hume-Rothery stabilization mechanism and

d-states-mediated-Fermi surface-Brillouin zone interactions in structurally complex metallic alloys,” 11th International Conference on Quasicrystals, (Sapporo, June 13-18, 2010).

- ④ M. Inukai, K. Soda, H. Sato and U. Mizutani, “Electronic structure of Ag_5Zn_8 , Ag_9In_4 and Mn_3In gamma-brasses studied by FLAPW band calculations”, 11th International Conference on Quasicrystals, (Sapporo, June 13-18, 2010).
- ⑤ 水谷宇一郎, ” WIEN2k-FLAPW-Fourier法を用いた Al-Mg-Zn 及び Al-Li-Cu 近似結晶における擬ギャップ生成機構”, 第15回準結晶研究会, (ラフォーレ蔵王リゾートホテル; December 13-15, 2010)

[図書] (計3件)

- ① U. Mizutani, “Electron transport properties of complex metallic alloys”, in Book Series on Complex Metallic Alloys- vol.1 “Basics of Thermodynamics and Phase Transition in Complex Intermetallics”, edited by Esther Belin-Ferre. 査読有, 2008, pp. 319-365.
- ② U. Mizutani, R. Asahi, H. Sato, and T. Takeuchi, “AB INITIO TEST OF THE HUME-ROTHERY ELECTRON CONCENTRATION RULE FOR GAMMA-BRASSES”, 査読有, Chapter 15 in “Diffuse Scattering in the 21st Century: Emerging Insights into Materials Structure and Behavior”, (edited by R. I. Barabash, G. E. Ice and P. E. A. Turchi, Momentum Press, New Jersey, 2009), pp. 283-301
- ③ U. Mizutani, “Hume-Rothery Rules for Structurally Complex Alloy Phases”, 査読有, (November 15, 2010, Taylor & Francis Group)

[その他]

ホームページ等

<http://www.sky.sannet.ne.jp/uichiro/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

水谷宇一郎 (MIZUTANI UICHIRO)

財団法人 名古屋産業科学研究所 上席研究員

研究者番号 : 00072679

(2) 研究分担者

()

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :